

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 101 11 449 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:
A 61 K 6/02

⑯ Aktenzeichen: 101 11 449.4
⑯ Anmeldetag: 9. 3. 2001
⑯ Offenlegungstag: 26. 9. 2002

⑯ Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE
⑯ Vertreter:
FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE, 81545
München

⑯ Erfinder:
Keßler, Susanne, 84030 Erding, DE; Sean, Lee,
55122 Mainz, DE
⑯ Entgegenhaltungen:
DE-PS 25 01 683
DE 69 012 26 0T2
US 57 76 233 A
WO 97 27 148 A1
WO 96 21 628 A1
WO 99/07326 A2 und Chemical Abstracts
130:173045;
Chemical Abstracts 133:242711;
Chemical Abstracts 133:63889;
Chemical Abstracts 131:23437;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verwendung von bioaktivem Glas in Zahnpfüllmaterial
⑯ Es wird die Verwendung von bioaktivem Glas zur Herstellung eines Mittels für eine permanente Zahnpfüllung beschrieben. Das bioaktive Glas ist vorzugsweise in einem Bindemittel zur Verbindung einer Zahnpfüllung mit einem Zahn, in Glas-Ionomer-Zement, in einem Glas-Kunststoff-Composit, in compositverstärktem Glas-Ionomer-Zement und/oder in einem Mittel zur Behandlung der Zahnwurzel, des Zahnhalsses und/oder der Zahnrinne enthalten und enthält vorzugsweise Fluoridionen.

DE 101 11 449 A 1



[0001] Die Erfindung betrifft eine neuartige Verwendung von bioaktives Glas aufweisendem Zahnfüllungsmaterial, welches durch Ausdiffusion von Ionen, insbesondere Ca- und Na-Ionen eine biologisch wirksame Apatit-Schicht bildet.

[0002] Bei Zahnrestaurierungen wird aus ästhetischen Gründen angestrebt, den restaurierten Zahnbereich möglichst unsichtbar erscheinen zu lassen. Dies wird bislang mit Compositen, Compomeren und Glas-Ionomer-Zementen oder auch mit teuren Porzellan- oder Glaskeramik-Inlays erreicht. Darüber hinaus weisen derartige Füllungen auch eine nur unzureichende Haltbarkeit auf und werden rasch ausgewaschen.

[0003] Bioaktive Gläser sind bereits seit langem bekannt und beispielsweise zusammenfassend von Larry L. Hench und John K. West in "Biological Applications of Bioactive Glasses", Life Chemistry Reports 1996, vol. 13, p. 187–241 oder in "An Introduction to Bioceramics", L. Hench und J. Wilson, eds. World Scientific, New Jersey (1993) beschrieben. Bioaktive Gläser zeichnen sich im Gegensatz zu herkömmlichen Gläsern dadurch aus, dass diese in einem wässrigen Medium löslich sind und an ihrer Oberfläche eine Hydroxylapatitschicht ausbilden. Die gängigsten bioaktiven Gläser werden entweder als Schmelzglas hergestellt, wobei diese dann gegenüber normalen Fenster- oder Flaschengläsern einen deutlich geringeren Anteil an SiO_2 und einen wesentlich höheren Anteil an Natrium aufweisen oder sie sind sogenannte Sol-Gel-Gläser, welche dann, im Gegensatz zu Schmelzgläsern einen hohen Anteil von Siliziumoxid sowie einen geringen bis gar keinen Anteil an Natrium enthalten können.

[0004] Die wesentlichen Eigenschaften von bioaktivem Glas sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der US-A 5,074,916 beschrieben. Danach unterscheidet sich bioaktives Glas von herkömmlichen Kalk-Natrium-Silikat-Gläsern dadurch, dass es lebendes Gewebe bindet.

[0005] Derartige bioaktive Gläser werden beispielweise zur Heilung von Knochenschäden, insbesondere als synthetisches Knochentransplantat verwendet. Darüber hinaus werden sie zur Heilung von chronischen Wunden, insbesondere bei diabetischen Geschwüren, sowie bei Druck- und Liegewunden in der Geriatrie mit Erfolg eingesetzt. So konnten beispielsweise John E. Rectenwald, Sean Lee und Lyle L. Moldawer et. al. (Infection and Immunity, zur Publikation eingereicht) zeigen, daß bioaktives Glas bei der Maus eine inflammatorische Wirkung zeigt, welche durch eine Stimulierung der Interleukin-6 (IL-6)-Aktivität bei gleichzeitiger Inhibierung der entzündungsstimulierenden Cytokine TNF-alpha, IL-1-alpha und IL-10 sowie MPO (Myeloperoxidase) (siehe auch 19. Annual Meeting, Surgical Infection Society 1999 28.4.–01.05.1999).

[0006] Darüber hinaus ist von E. Allen, et. al. (Departments of Microbiology in Periodontology Eastman Dental Institut) bekannt, daß ein bioaktives Glas 45-S-5 welches von Bioglas® U.S. Biomaterials Alachua, FL. 32615 USA erhältlich ist, eine antibakterielle Wirkung zeigt, welche jedoch nicht mit normalen Glaskügelchen, sog. Glasbeads (Fensterglas) erreicht werden kann.

[0007] In der WO 97/27148 wird vorgeschlagen, bioaktives Glas zur Remineralisierung von Zähnen zu verwenden. Dazu wird auch vorgeschlagen, bioaktives Glas in Zahnpasta einzutragen, da dieses durch Ionenaustausch zahnmedizinisch wichtige Mineralien freisetzt. Dadurch wird der so behandelte Zahn remineralisiert, wobei neues Apatit, insbesondere Hydroxylapatit ausgebildet wird, das vom natürlichen Hydroxyl-Apatit des Zahns nicht zu unterscheiden ist.

Dabei hat das bioaktive Glas zugleich eine desensibilisierende sowie eine antibakterielle Wirkung.

[0008] Aus der US 5,891,233 ist die Verwendung eines bioaktives Glas enthaltenden Materials als Unterfutter für eine temporäre Zahnfüllung bekannt, das Dentalkanälchen remineralisiert und Zahnrötungen und Schmerzen zu vermeiden hilft. Ferner wird dort die Verwendung eines Materials, welches hauptsächlich aus bioaktivem Glas besteht, als temporäre Füllung des Wurzelkanals vorgeschlagen, um diesen zu festigen, bevor sie später durch eine endgültige Füllung ersetzt wird. Auch ist bereits vorgeschlagen worden, mit diesem Material überkrönte Prothesen vor der endgültigen Überkronung temporär zu befestigen.

[0009] In der DE 198 14 133 werden selbstdesinfizierende Kunststoffe für den Dentalbereich beschrieben, die eine verringerte Adhäsion von Mikroorganismen aufweisen und die biozide Substanzen enthalten, welche die Mikroorganismen innerhalb 24 Stunden abtöten. Als biozide Substanzen werden Silber, Kupfer und Zink, sowie organische Verbindungen wie Ciprofloxalin, Chlorhexidin und andere beschrieben.

[0010] Eine dauerhafte Verwendung von bioaktivem Glas ist bislang nicht beschrieben, da davon auszugehen war, dass sich dieses durch den Kontakt mit Körperflüssigkeit unter Freigabe von Ca, Na und P anlöst und porös wird. Daraus wird das Material bisher nur als temporäres Zahnfüllmaterial verwendet.

[0011] Da nämlich bioaktives Glas löslich ist, ist zu erwarten, dass es sich beim Zusammentreffen mit wasserhaltigen Körperflüssigkeiten wie Speichel oder mit Getränken soweit auflöst, dass es entweder als Gel vorliegt oder es derart porös wird, dass es bei der geringsten Belastung zerbricht. Durch den Eintrag eines derartigen Glases in das Zahnfüllmaterial ist daher zu erwarten gewesen, dass es nach dem Auflösen neue Kavitäten und ein Hohlnetzwerk in der Zahnfüllung zurück lässt, welche die Festigkeit der Füllung beeinträchtigt.

[0012] Darüber hinaus werden moderne Zahnfüllungen üblicherweise mittels Kunststoffklebern im ausgebohrten Hohlraum befestigt. Damit diese Kunststoffkleber ausreichend halten, ist es notwendig, dass im Hohlraum vorliegende natürliche Dentin zuerst mittels einer Säure anzuätzen um eine rauhere Oberfläche zu erhalten an der das eigentliche Klebematerial besser hält. Hierzu wird vorzugsweise Phosphorsäure und eine organische Säure, wie z. B. Methacrylsäure verwendet. In modernen Zahnfülltechniken wird dies jedoch in einem einzigen Schritt durchgeführt, d. h. es werden Klebematerialien bzw. sogenannte Bondings verwendet, welche die entsprechenden Säuren bereits zugesetzt enthalten und dabei während des Abbindens das Zahnmaterial anätzen. Da bioaktive Gläser einen außergewöhnlich hohen pH-Wert haben, ist zu erwarten, dass Zahnfüllmaterialien, welche diese Gläser enthalten, das Bonding sofort neutralisieren oder dessen pH-Wert sogar ins alkalische verschieben, wodurch der Ätzeffekt verhindert wird. Dadurch ist zu erwarten, dass der Klebeeffekt, d. h. die Klebekraft vermindert wird. Dies ist bei temporären Füllungen weniger problematisch, jedoch für den Einsatz als permanente Dauerfüllung müssen derartige Klebestellen im Zahn gut besonders haltbar verankert sein.

[0013] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die durch Anlösung des Glasmaterials erzeugten Kavitäten die innere Haltbarkeit der Füllung insgesamt nicht oder nur in vernachlässigbarem Umfang beeinträchtigen. Auch die durch Anätzen mit Säuren erhöhte Haftfestigkeit der Bondings wird durch die stark alkalischen Biogläser überraschenderweise nicht vermindert.

[0014] Eine deutliche Anlösung der bioaktiven Glasparti-



kel findet nur an der Oberfläche der Füllung statt. Es wurde nun auch gefunden, dass diese so gering ist, dass sie nicht oder nur unwesentlich, d. h. vernachlässigbar größer ist als die gleichzeitig ablaufende natürliche Abrasion des Zahnes und des Füllungsmaterials, die ca. 10 µm pro Jahr beträgt. Der zeitliche Verlauf dieser Löslichkeit ist gesteuert von der Diffusion der Ca-, Na- und Phosphat-Ionen aus dem Glas heraus.

[0015] Im Inneren der Füllung kommt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion von Feuchtigkeit durch die Matrix und die Diffusion der Ca- und Na-Ionen durch die Matrix hinzu.

[0016] Bei den bislang verwendeten Dentalgläsern geringer Löslichkeit werden mit der Zeit einzelne, an der Oberfläche liegende Glaspartikel als Ganzes herausgelöst wodurch in der Oberfläche der Füllung offene Poren entstehen, in die sich Mikroorganismen einnisten können und die auch sonst eine weitere Angriffsfläche für mechanische abrasiven Abbau bieten.

[0017] Bei bioaktivem Glas wird nun gefunden, dass der obige Mechanismus nicht auftritt, sondern dass aufgrund der geringen Härte, ein anderer Mechanismus abläuft. Wird nämlich ein solcher Glaspartikel an der Oberfläche der Füllung freigelegt, wird er vom Speichel angelöst und setzt Na-, Ca-, P-Ionen frei, mit denen die Zähne und insbesondere das die Füllung übergebende Zahnmaterial wieder remineralisiert werden. Das bioaktive Glas dient dabei als dauerhaftes Antikariesmittel sowie als dauerhaftes Desensibilisierungsmittel bei schmerzempfindlichen Zähnen gegenüber Hitze, Kälte, Säure und Süßem. Durch das permanente Freisetzen von remineralisierenden und damit zahnschützenden Ionen entsteht an der Oberfläche des Glaspartikels eine vergleichsweise weiche Silikagelschicht sowie eine Hydroxylapatitschicht, die durch Kaubewegungen langsam abgetragen wird. Dabei wird das Glas in etwa im gleichen Maße abgetragen, wie die Harzmatrix der Füllung. Die von den üblichen Dentalgläsern bekannten, offenen Poren an der Oberfläche der Füllung entstehen dabei also nicht.

[0018] Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, bioaktives Glas enthaltendes Material auch als permanente Zahnfüllung zu verwenden.

[0019] Hierdurch lassen sich die günstigen Eigenschaften des bioaktiven Glasmaterials auch für permanente Zahnfüllungen nutzen, insbesondere dessen Fähigkeit zur Apatitbildung und Desensibilisierung von Zahnrötungen, sowie dessen dauerhaft bakteriostatischen, insbesondere kariostatischen Wirkungen.

[0020] Zum Tragen kommen die bakteriostatische Wirkung und die Remineralisierung an der Kaufläche und in der ersten Zeit nach dem Legen der Füllung in den eventuell durch Polymerisationsschrumpf (bei ungenügendem Bonding) entstehenden Randspalten, aber auch direkt an der Oberfläche der Kavität.

[0021] Die erfindungsgemäß enthaltenen bioaktiven Gläser sind vorzugsweise ein herkömmliches bioaktives Glas, welches dem Fachmann bestens bekannt ist. Solche Gläser enthalten üblicherweise maximal 60 Gew.-% SiO₂, einen hohen Anteil an Na₂O und CaO sowie Phosphor und zwar in einem hohen Molverhältnis von Calcium zu Phosphor, welches sich meist, jedoch nicht notwendigerweise um etwa 5 bewegt. Kommen solche bioaktiven Gläser mit Wasser oder einer Körperflüssigkeit in Kontakt, dann zeichnen sie sich durch spezielle Reaktionen aus, und zwar werden dabei Natrium- und Calciumionen des Glases durch H⁺-Ionen aus der Lösung in Form einer Kationen-Austauschreaktion ersetzt, wodurch eine Silanol-Gruppen aufweisende Oberfläche entsteht, an welche sich Natrium- und Calciumhydroxid anlagern. Die Erhöhung der Hydroxy-Ionenkonzentration führt

an der Glasoberfläche nun zu einer weiteren Reaktion mit dem Siliziumnetzwerk, wodurch weitere Silanolgruppen entstehen, die auch tiefer im Glas liegen können.

[0022] Aufgrund des hohen alkalischen pH im Glaszwischenraum entsteht eine gemischte Hydroxylapatit-Phase aus CaO und P₂O₅, welche auf der SiO₂-Oberfläche auskristallisiert und in biologischen Materialien mit Mucopolysacchariden, Kollagenen und Glycoproteinen bindet.

[0023] Das Molverhältnis von Calcium zu Phosphor ist vorzugsweise > 2 und insbesondere > 3 und ist vorzugsweise < 30, insbesondere < 20, wobei Verhältnisse von < 10 besonders bevorzugt sind.

[0024] Besonders bevorzugt sind Zahnfüllmaterialien, die bioaktive Glaspartikel enthalten, welche SiO₂, CaO, Na₂O, P₂O₅, CaF₂, B₂O₃, K₂O, und/oder MgO aufweisen. Enthält das Zahnfüllmaterial bioaktive Glaspartikel aus Schmelzglas, dann weisen diese vorzugsweise bezogen auf das Gesamtgewicht an Glas von 35–60, vorzugsweise 35–55 Gew.-% SiO₂, 10–35, vorzugsweise 15–35 Gew.-% CaO, 10–35,

vorzugsweise 15–35 Gew.-% Na₂O, 1–12, vorzugsweise 2–8 Gew.-% P₂O₅, 0–25 Gew.% CaF₂, 0–10 Gew.% B₂O₃, 0–8 Gew.% K₂O, und/oder 0–5 Gew.-% MgO auf. Ist das bioaktive Glas ein Schmelzglas, dann liegt die Obergrenze an enthaltendem Siliziumdioxid bei 60 vorzugsweise bei 55 Gew.-%, wobei eine Obergrenze von 50 Gew.-% besonders bevorzugt ist. Der Gehalt an Natriumoxid beträgt vorzugsweise mehr als 15 Gew.-%, insbesondere mehr als 18 Gew.-%. Ein Natriumoxid-Gehalt von > 20 Gew.-% ist besonders bevorzugt.

[0025] Ist das im erfindungsgemäßen Zahnfüllmaterial enthaltene bioaktive Glas ein mittels Sol-Gel-Verfahren hergestelltes bioaktives Glas, dann kann sein Anteil an Siliziumdioxid bedeutend höher liegen als bei Schmelzgläsern und sein Anteil an Natriumoxid gleich 0 sein. Mit einem Sol-Gel-Verfahren hergestellte bioaktive Gläser enthalten vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% SiO₂, 4 bis 45 Gew.-% CaO, 0 bis 10 Gew.-% Na₂O, 2 bis 16 Gew.-% P₂O₅, 0 bis 25 Gew.-% CaF₂, 0 bis 4 Gew.-% B₂O₃, 0 bis 8 Gew.-% K₂O und/oder 0 bis 5 Gew.-% MgO.

[0026] Der Gehalt an Phosphoroxid beträgt bei beiden der zuvor beschriebenen Arten von bioaktiven Gläsern vorzugsweise mindestens 2 Gew.-%, insbesondere mindestens 4 Gew.-%.

[0027] Die mikrobioid wirkenden Glasteilchen sind in den erfindungsgemäßen Zahnfüllungen in einer durchschnittlichen Korngröße d₅₀ von ≤ 400 µm, insbesondere ≤ 250 µm enthalten, wobei Korngrößen von ≤ 100 µm besonders bevorzugt sind. Prinzipiell bewirkt ein höheres Verhältnis von Oberfläche zu Gewicht bzw. Volumen eine höhere sterilisierende biozide Wirkung als bei größeren Partikeln. Eine besonders hohe biozide Wirkung wird beispielsweise mit Teilchen in durchschnittlichen Größen von < 50 µm, insbesondere von < 20 µm bzw. < 10 µm erreicht, wobei Partikelgrößen von < 5 µm besonders bevorzugt sind.

[0028] Bevorzugt beträgt der Anteil des bioaktiven Glases in der Materialmatrix höchstens 40, zweckmässigerweise bis zu 20 Vol.-%, vorzugsweise bis zu 15 Vol.% und insbesondere höchstens 10 Vol.-%, wobei 2 bis 10 Vol.% und insbesondere 4 bis 6 bzw. 5 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

[0029] In dem erfindungsgemäßen Zahnfüllmaterial ist das bioaktive Glas in eine Kunstharzmatrix eingebunden, die ggf. zusätzlich nicht bioaktive, herkömmliche Dentalglaspartikel enthält. Bevorzugt wird das bioaktive Glas, und sofern vorhanden, auch die nicht bioaktiven Dentalglasanteile silanisiert, um das Glas besser in die Kunstharzmatrix einbinden zu können. Derartige Silanisierungen sowie Kunstharzmatrices sind dem Fachmann (z. B. Introduction to Dental Materials, Richard von Noort, Mosley Verlag,



UK) bekannt und beispielsweise in entsprechenden Lehrbüchern der Zahnmedizin oder in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry electronic edition, Dental Materials beschrieben. Man erhält dann einen bioaktiven Glas enthaltenden Glas-Ionomer-Zement. An dieser Stelle soll kurz darauf hingewiesen werden, dass im folgenden – wie allgemein üblich – die Zusammensetzung des einzelnen Glases in Gew.-% angegeben wird. Die Zusammensetzung von Kompositmaterialien bzw. der Zahnfüllungsmatrix wird jedoch – wie im Dentalbereich üblich – in Vol.-% angeführt.

[0030] Als Bindemittel der Zahnfüllungsmatrix wird bevorzugt PMMA (Polymethylmethacrylat) und bis-GMA, ein Polymer aus Bisphenol A-, di(2,3 epoxy propyl)ether (sog. Bombenmonomere) und Acrylsäure verwendet.

[0031] In einer ganz speziellen Ausführungsform enthält die Matrix, insbesondere aber das darin enthaltene bioaktive Glas, Barium und/oder Strontium, um so die Füllung röntgenopak zu machen. Hierzu wird das Ca im bioaktiven Glas ganz oder teilweise durch Barium und/oder Strontium ersetzt was bereits bei der Herstellung der Glasgrundmasse oder beispielsweise durch Ionenaustausch möglich ist. Generell kann ein Röntgenopakes Mittel auch separat dem fertigen Glaspulver und/oder anderen Bestandteilen des Zahnfüllmaterials zugesetzt werden.

[0032] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel eines bioaktiven Glases enthaltenden Zahnfüllmaterials wird ein Glas-Kunststoff-Composit unter Verwendung von bioaktivem Glas und gegebenenfalls einem üblichen Dentalglas vorgeschlagen. Zweckmäßige Dentalkunststoffe umfassen überwiegend UV-härtbares Harz auf Acrylat-, Methacrylat-, 2,2-Bis-[4-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan-(bis-GMA-), Urethan-Methacrylat-, Alcandiol-dimethacrylat- oder Cyanacrylatbasis.

[0033] Wird das erfundungsgemäß bioaktives Glas enthaltende Material in Glas-Ionomer-Zement verwendet, kann es zusätzlich übliche bei Dentalmaterialien verwendete organische Säuren wie z. B. Acrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Weinsäure sowie gegebenenfalls ein übliches Glas-Ionomer-Glas enthalten.

[0034] Vorzugsweise ist der optische Brechungsindex des bioaktiven Glases angenähert gleich dem Brechungsindex des das Glas umgebenden Matrixmaterials. Hierdurch wird das Füllmaterial insgesamt klar transparent und ist dann vom natürlichen Zahnschmelz praktisch nicht mehr zu unterscheiden, was insbesondere vorteilhaft ist, wenn die Zähne aus kosmetischen Gründen weiß gebleicht sind. Vorzugsweise beträgt der Brechungsindex der Füllung 1,45 bis 1,65 und insbesondere 1,5 bis 1,6.

[0035] In vielen Fällen hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, eine Mischung von bioaktivem Glas mit normalem Dentalglas zu verwenden. Wird das bioaktive Glas zusammen mit nicht bioaktiven Dentalglaszusammensetzungen verwendet, so können diese in einem beliebigen Mischungsverhältnis eingesetzt werden. Der Anteil, d. h. der Füllgrad von Glas an derartigen Compositmaterialien, beträgt maximal 90 Vol.-% und vorzugsweise mindestens 10 Vol.-%, insbesondere mindestens 15 Vol.-% und besonders bevorzugt mindestens 30 Vol.-%, wobei 65 bis 85 Vol.-% und 70 bis 80 Vol.-% ganz besonders bevorzugt sind. Hiervon beträgt der Anteil an bioaktivem Glas, d. h. der Anteil am Gesamtglas, vorzugsweise bis zu 40, insbesondere bis zu 20 Vol.-%, wobei 3 bis 10, vorzugsweise 4 bis 6 Vol.-% besonders bevorzugt sind.

[0036] In einer erfundungsgemäßen Ausführungsform ist dem Füllmaterial ein oder mehrere Opaker und/oder ein oder mehrere Pigmente, wie z. B. TiO₂, beigefügt. Damit ist es möglich, die Farbe der Füllung der jeweiligen Eigenfarbe des Zahns anzupassen.

[0037] Bevorzugt hat das partikelförmige bioaktive Glas eine durchschnittliche Korngröße d₅₀ von < 10 µm, zweckmäßigerweise < 5 µm, bevorzugt < 4 µm, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 µm. Hierdurch lässt sich die Oberfläche der

5 permanenten Zahnfüllung optimal polieren, ohne dass eine Rauigkeit auftritt. Ein Verfahren zum Vermahlen von Glas auf eine derartige Partikelgröße ist in der der US-A-5,340,776 entsprechenden DE 41 00 604 C1 beschrieben.

[0038] Bevorzugt sind die Glaspartikel in pastösem Material, einer Lösung oder einer Suspension enthalten. Derartige Pasten etc. sind beispielsweise durch Suspendieren der Glaspartikel in einem Lösungsmittel erhältlich. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Aceton, Äther, Esther sowie Mischungen und Emulsionen davon. Besonders bevorzugt umfassen die Lösungsmittel zumindest teilweise leichtflüchtige Lösungsmittel. Zweckmäßigerweise werden den Lösungsmitteln weitere bioaktive Stoffe und Substanzen, wie Mineralsalze, organische Reaktionskomponenten, Konservierungsmittel bzw. biozide, insbesondere bakterizide Agentien zugesetzt. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist eine physiologische Salzlösung.

[0039] Das bioaktive Glasmaterial kann ggf. weitere Oxide oder Salze von einem oder mehreren der Elemente Na, K, Ca, Mg, B, Ti, P, F oder auch andere Elemente und Substanzen in unterschiedlichen Anteilen enthalten.

[0040] Das bioaktive Glasmaterial ist erfundungsgemäß auch direkt in Bindemittel (Bonding) zur Verbindung einer Zahnfüllung mit einem Zahn einsetzbar, etwa als zähflüssige Substanz. Die Erfindung betrifft somit auch ein Bonding das bioaktives Material enthält. Dieser Grenzbereich zwischen Füllung und Zahn ist anfällig für Sekundärkaries, insbesondere durch Spaltbildung nach Polymerisationsschrumpf der Füllung. Hier kommt die antibakterielle und antikariotische Wirkung von bioaktivem Glas zum Tragen. Dieser Aspekt hat selbständige Bedeutung.

[0041] Zur Kariesvorsorge kann das bioaktive Glas Fluor enthalten. Hierzu wird beispielsweise einer der Rohstoffe für die Schmelze anteilig als Fluorid zweckmäßigerweise in Form von Salzen zugegeben. Dabei ersetzt das Fluorid im Glas üblicherweise bis zu 20 Gew.-%, zweckmäßigerweise bis zu 10%, wobei 2–10 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In vielen Fällen hat sich ein Fluoridgehalt von bis zu 5% bzw. 0,1–5 Gew.-% und sogar bis 2% bzw. 1–2 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Fluoridion) als ausreichend erwiesen. Es ist jedoch auch möglich Fluorid dem Füllmaterial zuzusetzen und zwar separat und/oder als Vorgemisch beispielsweise zum Harz bzw. Kunststoff. Die eingesetzten Gew.-% sind dabei die gleichen wie beim Glas.

Patentansprüche

1. Verwendung von bioaktivem Glas zur Herstellung eines Mittels für eine permanente Zahnfüllung.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des bioaktiven Glases in der Materialmatrix höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, beträgt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das bioaktive Glas zusammen mit nicht bioaktivem Dentalglas verwendet wird.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das bioaktive Glas und/oder das nicht bioaktive Glas zur Einbindung in eine Harzmatrix silanisiert sind.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial 2 bis 10 Gew.-% Fluorid enthält.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden An-



sprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Brechungsindex des bioaktiven Glases und/oder des nicht bioaktiven Dentalglases angenähert gleich dem Brechungsindex der umgebenden Matrix ist.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Zahnfüllmittel Opaker, insbesondere TiO_2 , und/oder farbige Pigmente zugemischt sind. 5

8. Verwendung von bioaktivem Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das bioaktive Glas und/oder die umgebende Harzmatrix und/oder das nicht bioaktive Dentalglas eine röntgenopake Substanz enthält. 10

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in dem bioaktiven Glas Ca ganz oder teilweise durch Sr und/oder Ba 15 ersetzt ist.

10. Verwendung von bioaktivem Glas nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllmittel ein Bindemittel umfassend Acrylat, 20 insbesondere PMMA (Polymethylmethacrylat) oder/ und bis-GMA enthält.

11. Verwendung von bioaktives Glas enthaltendem Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Glas Partikel mit einer durchschnittlichen Korngröße $d50$ von $< 5 \mu m$, vorzugsweise $< 4 \mu m$ und insbesondere $\leq 2 \mu m$ umfasst. 25

12. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel bioaktives Glas in einem Bindemittel zur Verbindung einer Zahnfüllung mit einem Zahn, in Glas-Ionomer-Zement, in einem Glas-Kunststoff-Composit, in compositverstärkten Glas-Ionomer-Zement und/oder in einem Mittel zur Behandlung der Zahnwurzel, des Zahnhalses und/oder der Zahnkrone enthalten ist. 30 35

13. Bindemittel zur Verbindung einer Zahnfüllung mit einem Zahn, dadurch gekennzeichnet, dass es bioaktives Glas enthält.

14. Bioaktives Dentalglas insbesondere zur Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es Fluorid enthält, insbesondere mit Fluoridgehalten von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-%. 40



- Leerseite -